

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年8月18日 (18.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/075553 A1

(51) 国際特許分類: C08L 21/00, C08K 3/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001405

(22) 国際出願日: 2004年2月10日 (10.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋5丁目3番11号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 網野 直也 (AMINO, Naoya) [JP/JP]; 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR PNEUMATIC TIRE

(54) 発明の名称: 空気入りタイヤ用ゴム組成物

(57) Abstract: A rubber composition for tires which comprises 100 parts by weight of a diene rubber and 5 to 120 parts by weight of carbon black having a particle diameter of 15 to 40 nm, a specific surface area as determined through nitrogen adsorption, N_2SA , of 60 to 200 m^2/g , and a pH of either 1 to 5 or 8.5 to 13. The rubber composition can give a tire improved in wet performance without causing a problem concerning productivity or conductivity.(57) 要約: ジエン系ゴム100重量部及び粒子径が15~40nm、窒素吸着比表面積 N_2SA が60~200 m^2/g で且つpHが1~5又は8.5~13であるカーボンブラック5~120重量部を含んでなるタイヤ用ゴム組成物で、生産性や導電性の問題を生ずることなく、タイヤのウェット性能を改良することができる。

WO 2005/075553 A1

明 細 書

空気入りタイヤ用ゴム組成物

技術分野

本発明は空気入りタイヤ用ゴム組成物に関し、更に詳しくは生産性や導電性の問題を生ずることなく空気入りタイヤのウェット性能を改良することができる空気入りタイヤ用ゴム組成物に関する。

背景技術

タイヤ用ゴム組成物として、空気入りタイヤのウェット性能と低燃費性を両立させるために、ゴム組成物中にシリカを配合する技術が知られている（例えば土井昭政：日ゴム協誌Vol. 71, p. 588 (1998) 参照）。シリカがこのような特性を発現する理由としては、シリカ配合ゴムが低ひずみ域で弾性率が低いことが挙げられる。しかし、シリカを配合すると加硫速度が遅くなることや、電気抵抗が大きくなるために多量に配合できないという問題がある。

発明の開示

従って、本発明の目的は前記したシリカ配合ゴム組成物における従来技術の問題点を改良して、生産性や導電性を悪化させることなく、タイヤのウェット性能を改良することができる空気入りタイヤ用ゴム組成物を提供することにある。

本発明に従えば、(i) ジエン系ゴム100重量部及び(ii) 粒子径が15～40nm、窒素吸着比表面積 N_2 SAが60～200 m^2 / g で且つpHが1～5又は8.5～13であるカーボンブラック5～120重量部を含んでなる空気入りタイヤ用ゴム組成物が提

供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係るゴム組成物に配合するジエン系ゴムは、例えばタイヤ用原料ゴムとして使用することができる任意のジエン系ゴムを含み、かかる代表的なジエン系ゴムとしては、天然ゴム（NR）、ポリイソプレンゴム（IR）、各種ポリブタジエンゴム（BR）、各種スチレンーブタジエン共重合体ゴム（SBR）、エチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴム（EPDM）などをあげることができる。これは単独又は任意のブレンドとして使用することができる。

本発明のタイヤ用ゴム組成物には、粒子径が15～40nm、好ましくは18～35nm、窒素吸着比表面積（ N_2 SA）が60～200m²/g、好ましくは70～180m²/gで、かつpHが1～5又は8.5～13、好ましくは2～4.5又は9～12のカーボンブラック5～120重量部を、好ましくは8～110重量部を配合する。

本発明において使用するカーボンブラックの粒子径はASTM D 3849に準拠して測定した平均粒子径で、この値が小さ過ぎるとカーボンブラックのゴムへの分散性が悪化するため好ましくなく、逆に大き過ぎるとカーボンブラックの補強性が不十分となるので好ましくない。

窒素吸着比表面積 N_2 SA（m²/g）はカーボンブラック粒子径を代表するカーボンブラックの比表面積の値で、JIS-K 6217に準拠して測定する。本発明において使用するカーボンブラックの N_2 SAの値が低過ぎるとカーボンブラックの補強性が不十分となるので好ましくなく、逆に高過ぎるとカーボンブラックのゴム

への分散性が悪化するので好ましくない。

本発明において使用するカーボンブラックは、前述の如く、pHが1～5又は8.5～13であることが必要である。この値がこれらの範囲内のものは、例えばpH約6～8の通常のゴム用ファーネスブラックの領域のものと表面活性が異なるため、タイトなバウンドラバーを形成せず、つよく拘束されたゴム分子が少ないために、シリカ同様に低ひずみ域の弾性率が低くなり、結果としてタイヤのウェット性能を向上させることができる。

本発明において使用するカーボンブラックはジブチルテレフタレート吸油量DBPAが30～80ml/100gであるのが好ましく、35～75ml/100gであるのが更に好ましい。かかる範囲のDBPAを有するカーボンブラックの使用により摩擦力がより一層高められるので好ましい。なお、生産性の問題のない範囲でシリカをカーボンブラックと併用して、ウェット性能を更に改良することもできる。

本発明に係るゴム組成物には、前記した必須成分に加えて、加硫又は架橋剤、加硫又は架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、可塑化剤などのタイヤ用に一般的に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で混合して組成物とし、加硫又は架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来一般的な配合量とすることができる。

実施例

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

実施例1～4及び比較例1～6

サンプル調製

表 I に示す配合（重量部）に従って、1.7 リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて、硫黄及び加硫促進剤を除く、ゴム及びカーボンブラック等の成分を5分間混合してマスターバッチを得た後、オープンロールにて、加硫促進剤及び硫黄を混合してゴム組成物を得た。得られたゴム組成物を $15 \times 15 \times 0.2$ cmの金型で 160°C の温度で30分間加硫し、加硫ゴムシートを得た。

次にレオメータ試験及び得られた加硫ゴムシートの粘弾性（ $\tan \delta$ ）の測定を行ない、それらの結果を表 I に示した。

表 I

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	比較例5	実施例2	実施例3	比較例6	実施例4
配合 (重量部)										
NIPOL9528R	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
Nipsil AQ	40	—	—	—	—	—	—	—	—	20
Si-69	3.2	—	—	—	—	—	—	—	—	1.6
ダイヤモンドN234	40	80	—	—	—	—	—	—	—	—
#44	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—
#33	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—
MA11	—	—	—	—	80	—	—	—	—	60
#7400SB	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—
Ravem1035	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—
Black Pearls L	—	—	—	—	—	—	—	80	—	—
#950	—	—	—	—	—	—	—	—	80	—
SANTOFLEX GPPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛3号	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SANTOCRE NS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンの pH	7	7	8	8	3.5	7.0	3.0	3.0	7.0	3.5
カーボンの N ₂ SA	123	123	125	93	104	85	98	138	250	104
カーボンの DBPA	124	124	76	76	65	73	65	60	80	65
カーボンの粒径 (nm)	22	22	24	28	29	28	26	24	16	29
評価										
tan δ / E' (0°C)	100	93	97	98	106	96	103	104	74	111
T95 (min)	20.6	7.1	6.4	6.7	7.2	7.1	7.8	10.4	7.3	9.8

表 I 脚注

N I P O L 9 5 2 8 R : 日本ゼオン (株) 製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (37.5 phr 油展, $T_g = -35^{\circ}\text{C}$)

N i p s i l A Q : 日本シリカ工業製湿式シリカ

S i - 6 9 : デグッサ製シランカップリング剤

ダイアブラック N 2 3 4 : 三菱化学製カーボンブラック

4 4 : 三菱化学製カーボンブラック

3 3 : 三菱化学製カーボンブラック

M A 1 1 : 三菱化学製カーボンブラック

7 4 0 0 S B : 東海カーボン製カーボンブラック

R a v e m 1 0 3 5 : コロンビヤンカーボン製カーボンブラック

B l a c k P e a r l s L : キャボット製カーボンブラック

9 5 0 : 三菱化学製カーボンブラック

S A N T O F L E X 6 P P D : F L E X S Y S 製老化防止剤

酸化亜鉛 3 種 : 正同化学工業 (株) 製

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製

アロマオイル : 富士興産 (株) 製

S A N T O C U R E N S : F L E X S Y S 製加硫促進剤

硫黄 : (株) 鶴見化学工業 (製)

評価試験方法1) 粘弾性試験 ($\tan \delta / E'$)

東洋精機製作所製粘弾性スペクトロメータを用い、温度 0°C のもとで静的な伸長歪み 10% を与えた状態で、 $\pm 2\%$ の動的歪みを、周波数 20 Hz を与えて測定した。比較例 1 の値を 100 として指数表示した。この値が大きい程タイヤウエット性能に優れていることを示す。

2) レオメータ試験 (T 9 5)

J I S K 6 3 0 0 に基づき 1 6 0 °C にて 9 5 % 加硫度に達する時間を測定した。この時間が短い程生産性に優れていることを示す。

実施例 5 ～ 8 及び比較例 1 ～ 6

表 I I に示す配合（重量部）に従って、実施例 1 ～ 4 と同様にし
てサンプルを調製し、前述の試験法に従って評価した。結果を表 I
I に示す。なお、表 I I に示す比較例 1 ～ 6 は表 I のものと同じで
ある。

表 II

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例5	比較例5	実施例6	比較例7	比較例8	実施例8
配合 (重量部)										
NIPOL9528R	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5	137.5
Nipsil AQ	40	—	—	—	—	—	—	—	—	20
Si-69	3.2	—	—	—	—	—	—	—	—	1.6
ダイアセティックN234	40	80	—	—	—	—	—	—	—	—
#44	—	—	80	—	—	—	—	—	—	—
#33	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—
Printex300	—	—	—	—	80	—	—	—	—	60
#7400SB	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—
Ravem1000	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—
REAGAL660	—	—	—	—	—	—	—	80	—	—
#950	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SANTOFLEX GPPD	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛3号	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
SANTOCRE NS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
カーボンの pH	7	7	8	8	9.5	7.0	10	8.5	7.0	9.5
カーボンの N ₂ SA	123	123	125	93	80	85	89	112	250	80
カーボンの DBPA	124	124	76	76	72	73	58	60	80	72
カーボンの粒径 (nm)	22	22	24	28	27	28	24	24	16	27
評価										
tan δ /E' (0°C)	100	93	97	98	113	96	107	103	74	119
T95(min)	20.6	7.1	6.4	6.7	6.9	7.1	6.6	7.3	7.3	9.3

表 I I 脚注

N I P O L 9 5 2 8 R : 日本ゼオン (株) 製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (37.5 phr 油展, $T_g = -35^{\circ}\text{C}$)

N i p s i l A Q : 日本シリカ工業製湿式シリカ

S i - 6 9 : デグッサ製シランカップリング剤

ダイアブラック N 2 3 4 : 三菱化学製カーボンブラック

4 4 : 三菱化学製カーボンブラック

3 3 : 三菱化学製カーボンブラック

P r i n t e x 3 0 0 : デグッサ製カーボンブラック

7 4 0 0 S B : 東海カーボン製カーボンブラック

R a v e m 1 0 0 0 : コロンビアンカーボン製カーボンブラック

R E A G A L 6 6 0 : キャボット製カーボンブラック

9 5 0 : 三菱化学製カーボンブラック

S A N T O F L E X 6 P P D : F L E X S Y S 製老化防止剤

酸化亜鉛 3 種 : 正同化学工業 (株) 製

ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製

アロマオイル : 富士興産 (株) 製

S A N T O C U R E N S : F L E X S Y S 製加硫促進剤

硫黄 : (株) 鶴見化学工業製

産業上の利用可能性

本発明で使用するカーボンブラックは、pHが1～5又は8.5～13と、通常のゴム用ファーネスブラック (pH: 約6～8) と表面活性が異なるため、タイトなバウンドラバーを形成せず、つよく拘束されたゴム分子が少ないために、シリカを配合した場合と同様に低ひずみ域の弾性率が低くなる。本発明で使用するカーボンブラッ

クは粒子径が15nm未満ではゴムへの分散性が悪化するために好ましくなく、粒子径が40nmを超えると補強性が不十分である。また、ストラクチャーが小さいとフィラーがゴム中でネットワークを形成しにくいために、さらに低ひずみ域の弾性率が低下する。その結果、本発明のタイヤ用ゴム組成物は、N. Amino, Y. Uchiyama : Tire science and Technol, Vol. 28, p. 178 (2000) に記載されているように、ウェット摩擦力との相関性の高い0℃の $\tan \delta / E'$ が向上し、シリカと同等以上のウェット摩擦力を発揮し、さらに、本発明によればシリカのような導電性を悪化させるという問題もなく、加硫速度も速いので、生産性が大幅に向上するという利点があり、例えば空気入りタイヤのトレッド部として使用するのに有用である。

請 求 の 範 囲

1. (i) ジエン系ゴム100重量部及び(ii)粒子径が15～40nm、窒素吸着比表面積 N_2 SAが60～200 m^2/g で且つpHが1～5又は8.5～13であるカーボンブラック5～120重量部を含んでなる空気入りタイヤ用ゴム組成物。

2. 前記カーボンブラックのジブチルフタレート吸油量DBPAが30～80ml/100gである請求項1に記載のゴム組成物。

3. 前記ジエン系ゴムが天然ゴム、ポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、スチレンーブタジエン共重合体ゴム及びエチレンープロピレンージエン三元共重合体ゴムから選ばれた少なくとも一種である請求項1又は2に記載のゴム組成物。

4. 前記カーボンブラックが粒子径18～35nm、窒素吸着比表面積 N_2 SA70～180 m^2/g 、ジブチルフタレート吸油量DBPA35～75ml/100gで、かつpHが2～4.5又は9～12のカーボンブラックである請求項1, 2又は3に記載のゴム組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L21/00, C08K3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08L7/00-21/02, C08K3/04, C08K9/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-154327 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims; Par. Nos. [0027], [0190] & EP 987303 A1 & US 6417283 B1	1-4
X	JP 2001-207080 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims; Par. No. [0001] (Family: none)	1-4
X A	JP 63-286446 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 24 November, 1988 (24.11.88), Claims; page 2, lower right column, lines 3 to 11 (Family: none)	1, 3 2, 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2004 (11.05.04)Date of mailing of the international search report
25 May, 2004 (25.05.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-20246 A (Bridgestone Corp.), 24 January, 1989 (24.01.89), Claims & DE 3813678 A1 & US 4820751 A	1,3 2,4
X A	JP 63-289041 A (Bridgestone Corp.), 25 November, 1988 (25.11.88), Claims (Family: none)	1,3 2,4
A	JP 10-130424 A (Asahi Carbon Kabushiki Kaisha), 19 May, 1998 (19.05.98), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 10-330544 A (Kinugawa Rubber Ind. Co., Ltd.), 15 December, 1998 (15.12.98), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 62-101641 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 12 May, 1987 (12.05.87), Claims (Family: none)	1-4
A	JP 9-176513 A (Degussa AG.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. No. [0038] & KR 97042858 A	1-4
A	JP 7-330958 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C08L21/00、C08K3/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L7/00-21/02、C08K3/04、C08K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-154327 A (株式会社日本触媒) 200 0.06.06, 特許請求の範囲、【0027】、【0190】段 落 & EP 987303 A1 & US 6417283 B1	1-4
X	JP 2001-207080 A (三菱化学株式会社) 200 1.07.31, 特許請求の範囲、【0001】段落 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.05.2004

国際調査報告の発送日

25.5.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮本 純

4 J

3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 63-286446 A (東海カーボン株式会社) 198 8. 11. 24, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第3行から第11 行 (ファミリーなし)	1,3 2,4
X A	J P 64-20246 A (株式会社ブリヂストン) 198 9. 01. 24, 特許請求の範囲 & DE 3813678 A1 & US 4820751 A	1,3 2,4
X A	J P 63-289041 A (株式会社ブリヂストン) 198 8. 11. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1,3 2,4
A	J P 10-130424 A (旭カーボン株式会社) 199 8. 05. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 10-330544 A (鬼怒川ゴム工業株式会社) 19 98. 12. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 62-101641 A (東海カーボン株式会社) 198 7. 05. 12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
A	J P 9-176513 A (デグッサ アクチェンゲゼルシャ フト) 1997. 07. 08, 特許請求の範囲、【0038】段落 & KR 97042858 A	1-4
A	J P 7-330958 A (東海カーボン株式会社) 199 5. 12. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4